

РОМАНОВ ЭДУАРД АРКАДЬЕВИЧ

**НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА И СЕЛЕНИДА ЦИНКА
ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
ИСТОЧНИКОВ**

01.04.01- «Приборы и методы экспериментальной физики»

01.04.07- «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Ижевск-2011

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет».

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент

Крылов Петр Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук

Петраков Анатолий Павлович

кандидат физико-математических наук

Александрович Елена Викторовна

Ведущая организация: Ярославский филиал учреждения Российской академии наук

Физико-технологического института РАН

Защита диссертации состоится «24» июня 2011 г. в 15.00 в ауд. 2 четвертого корпуса на заседании диссертационного совета ДМ 212.275.03 в Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, Ижевск, ул. Университетская, 1.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 426034, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета. Автореферат размещен на сайте Удмуртского университета: <http://v4.udsu.ru/science/abstract>.

Автореферат разослан « 24 » мая 2011 г.

Учёный секретарь диссертационного совета ДМ 212.275.03

к.ф.-м.н., доцент

Крылов П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Научный интерес к разработке способов получения, изучению структуры и свойств наносистем обусловлен проявлением размерных эффектов. Свойства наночастиц и нанокристаллов, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб физического явления, резко отличаются от свойств массивных материалов.

К основным методам получения наноматериалов относятся порошковая технология, интенсивная пластическая деформация, контролируемая кристаллизация из аморфного состояния и пленочная технология. Для осаждения пленок наибольшее распространение получили вакуумные методы напыления (включая молекулярно-лучевую эпитаксию) и газофазное осаждение. В зависимости от температуры подложки и скорости осаждения можно получать монокристаллические, поликристаллические или аморфные пленки.

Соединения A^2B^6 , а также твердые растворы на их основе, представляют интерес благодаря уникальным электрофизическим, фотоэлектрическим и оптическим свойствам и находят применение для изготовления акустоэлектрических приборов, оптоэлектронных устройств, солнечных ячеек, инфракрасных датчиков, лазеров и т.д.

В последнее время стали появляться работы по низкотемпературному синтезу как ориентированных, так и разупорядоченных пленок соединений A^2B^6 [1-2], обладающих интенсивной люминесценцией.

Конденсация пленок бинарного состава осложняется различием в давлении насыщенных паров компонентов соединения и коэффициентов конденсации. Остаточные газы, способные вступать в химические реакции с веществом подложки и входить в решетку кристалла, оказывают, как правило, неконтролируемое влияние на скорость роста, структуру и электрофизические параметры пленок. Поэтому выращивание полупроводниковых пленок A^2B^6 из паровой фазы должно проводиться в тщательно дегазированной герметичной системе с остаточным давлением химически активных газов (кислород, углеводороды и др.) не более 10^{-6} Па.

Цель настоящей работы: разработка сверхвысоковакуумной установки для получения нанокристаллических пленок стехиометрического состава бинарных полупроводниковых соединений при низких температурах конденсации, исследование физических основ получения нанокристаллических пленок сульфида и селенида цинка и возможностей использования их в качестве тонкопленочных электролюминесцентных источников.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Разработка и изготовление сверхвысоковакуумной установки термического напыления для синтеза нанокристаллических пленок полупроводниковых соединений при низких температурах конденсации.
2. Исследование процессов низкотемпературной конденсации пленок сульфида и селенида цинка.
3. Исследование влияния термоотжига на структуру и оптические свойства пленок сульфида цинка.

Научная новизна результатов, полученных в ходе выполненной диссертационной работы, состоит в следующем:

1. Изготовлена сверхвысоковакуумная установка термического напыления для получения бинарных полупроводниковых соединений стехиометрического состава в интервале температур конденсации от 123 К до 873 К.
2. Выявлен и объяснен минимум на зависимостях скорости роста пленок сульфида и селенида цинка от температуры конденсации.
3. Впервые выявлено влияние низких температур конденсации и материала подложки при термическом напылении на структуру, фазовый и элементный состав, люминесцентные свойства нанокристаллических пленок сульфида и селенида цинка.
4. Определены режимы получения нанокристаллических пленок ZnS и ZnSe стехиометрического состава.
5. Формирование гексагональной фазы в кубической матрице сульфида цинка в условиях низких температур конденсации связано с влиянием механических напряжений в системе пленка – подложка и наличием дефектов упаковки.

6. Установлена взаимосвязь электролюминесценции со структурой и стехиометрическим составом нанокристаллических пленок ZnS.

Практическая ценность работы

1. Изготовленная экспериментальная напылительная сверхвысоковакуумная установка может быть применена в технологических процессах получения изделий микро - и оптоэлектроники, требующих сверхвысокого вакуума (порядка 10^{-6} Па) и низкотемпературных режимов (от 123 К до 273 К) получения.
2. Полученные нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка могут быть использованы в качестве рабочих слоев тонкопленочных электролюминесцентных излучателей.

Исследования по тематике диссертационной работе проводились в соответствии с аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 гг.)», проект №1.3.08 «Исследование нанокристаллических и мультислойных наноразмерных систем, полученных в сильнонеравновесных условиях».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Конструкция лабораторной установки, позволяющая обеспечивать чистоту и стехиометрический состав бинарных полупроводников при низких температурах конденсации.
2. Минимумы на зависимостях скоростей роста пленок сульфида и селенида цинка при температурах конденсации от 123 К до 273 К связаны со сменой сорбционных процессов во время осаждения пара на подложку.
3. Понижение температуры конденсации приводит к увеличению размера кристаллитов гексагональной фазы в кубической матрице сульфида цинка.
4. Отжиг пленок сульфида цинка после осаждения приводит к улучшению стехиометрии по толщине пленок и уменьшению концентрации кислорода в пленках.

5. Интенсивность фото- и электролюминесценции нанокристаллических пленок ZnS определяется структурой и стехиометрией, зависит от температур конденсации и последующего отжига.

Личный вклад автора

Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором. Постановка задач исследований, определение методов решения и анализ результатов исследований выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертационной работы обсуждались и докладывались на IV Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2004 г.; V, VI Национальной конференции РСНЭ НАНО, Москва, 2005, 2007 гг.; научной конференции с международным участием «75 лет высшему образованию в Удмуртии», Ижевск, 2006 г.; IX Российской университетско-академической научно-практической конференции, Ижевск, 2008 г.; IV Международном научном семинаре «Современные методы анализа дифракционных данных (Топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)», Великий Новгород, 2008 г.; II Всероссийской конференции с международным Интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии», Ижевск, 2009 г.; XIV Международной конференции «Соединения $A^{II}B^{VI}$ », Санкт-Петербург, 2009 г.; Международной конференции «Современные проблемы физики поверхностей и наноструктур», Ярославль, 2010 г.; IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Ижевск, 2010 г.; XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2010 г.

Публикации

Общее число публикаций – 20. Из них 10 статей в рецензируемых журналах, 10 публикаций в материалах научно-технических конференций. Список работ приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Она включает 151 страниц машинописного текста, 59 рисунков, 5 таблиц и библиографию из 157 наименований.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении дается краткое обоснование актуальности исследования, формулируются цель и задачи диссертации, изложена новизна работы, ее научная и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, приведены данные об апробации работы, указан личный вклад автора, описана структура диссертации.

В первой главе проанализированы свойства и особенности полупроводниковых соединений A^2B^6 . Соединения A^2B^6 обладают сочетанием уникальных электрофизических, фотоэлектрических и оптических свойств, зависящих от структуры и дефектности. Особое внимание уделяется сульфиду и селениду цинка.

Рассмотрены методы получения нанокристаллических соединений A^2B^6 . Сделан вывод, что возможности вакуумного термического осаждения для получения пленок сульфида и селенида цинка изучены недостаточно, хотя данный метод остается весьма перспективным. Имеется мало работ, посвященных изучению процессов осаждения соединений A^2B^6 при низких температурах конденсации (T_k).

Во второй главе представлена разработанная сверхвысоковакуумная установка термического напыления (рис. 1). Конструкция установки позволяет создавать в рабочей камере вакуум порядка 10^{-6} Па.

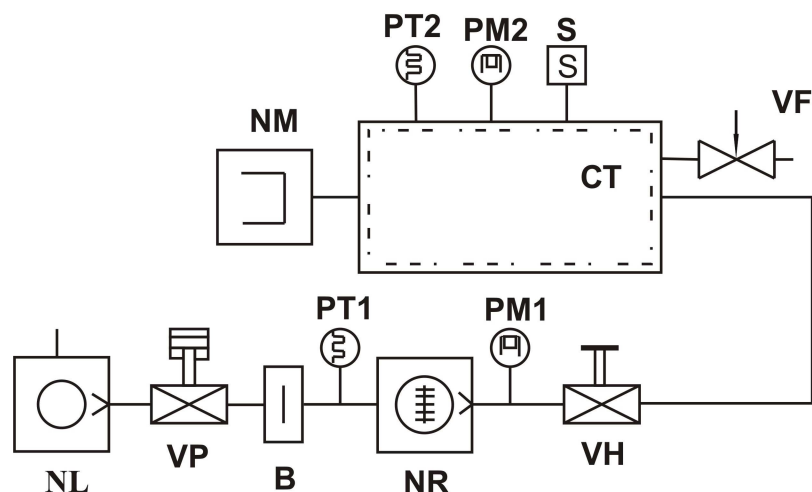


Рис. 1. Схема вакуумной части лабораторной установки синтеза пленок:

NL-пластинчито-роторный насос (НВРР 16-066), VP-пневматический клапан, В-ловушка, PT1, PT2- тепловые манометрические преобразователи, CT-прогреваемая вакуумная камера, PM1, PM2- магнитные манометрические преобразователи, NR-турбомолекулярный насос ТМН-500, NM - магниторазрядный насос (НМДО 0,25-1), VF- напуск, S-масс-спектрометр, VH-ручной высоковакуумный клапан

Схемы внутрикамерной оснастки и испарителя косвенного нагрева приведены на рис. 2. Резервуар с жидким азотом 3 и медный хладопровод 10 служат для охлаждения подложкодержателя 4 с подложками до температуры 123 К.

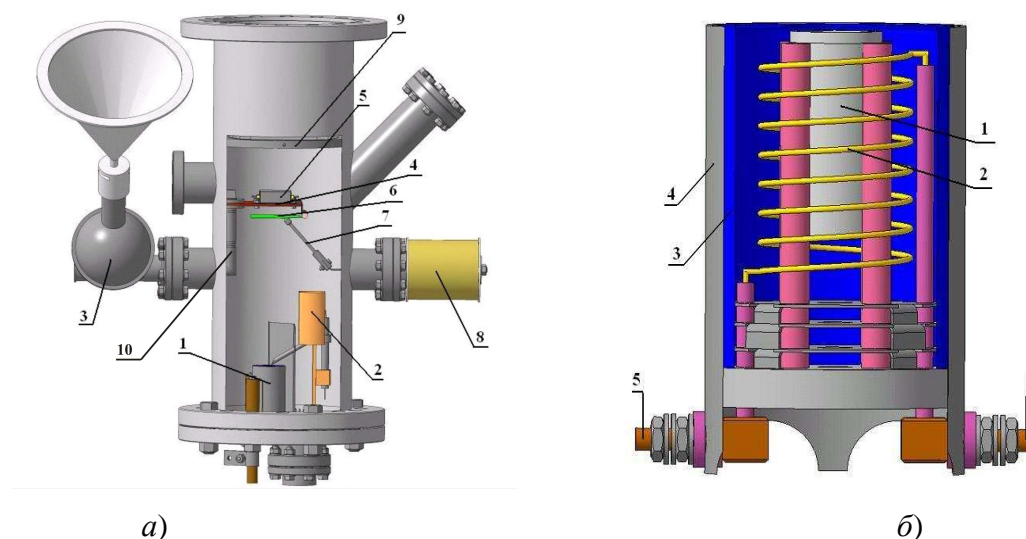


Рис. 2. а) схема внутрикамерного устройства: 1 – испаритель, 2 – вибробункер, 3 – резервуар для жидкого азота, 4 – подложкодержатель, 5 – печь для нагревания подложки, 6 – заслонка, 7 – подвижный поршень, 8 – катушка для управления заслонкой, 9 – оптически непрозрачный экран, 10 – медный хладопровод. б) схема испарителя косвенного нагрева для термического напыления: 1 – молибденовый тигель, 2 – вольфрамовая проволока, 3 – отражающий танталовый экран, 4 – экран из нержавеющей стали, 5 – токовводы, 6 -вольфрамовые стержни с керамической изоляцией

Нагреватель 5, состоящий из двух галогеновых ламп мощностью по 150 Вт, дает возможность изменять температуру подложки от 123 К до 873 К. Нагрев подложки позволяет производить финишную термическую очистку подложек в сверхвысоком вакууме. Во время работы проводится контроль температуры подложки и испарителя. Порошок на испаритель подается с помощью серийного вибробункера.

Контроль остаточной атмосферы в рабочей камере до прогрева вакуумной системы, после прогрева и во время напыления нанокристаллических пленок производится с помощью масс-спектрометра MX 7304. При прогреве вакуумной камеры происходит уменьшение кислородо- и углеродосодержащих соединений (O^+ , CH^+ , N^+ , CO^{++} , CH_2^+ , $C_2H_2^+$, CO_2^+ , N_2^+ , $C_2H_4^+$, CF^+ и др.) на порядок, а остальная часть соединений (C^+ , CH^+ , O_2^+ , NO^+ , $C_2H_6^+$, $^{40}Ar^+$, $C_3H_6^+$, а также высокомолекулярные соединения) исчезает.

Масс-спектрометрический анализ во время напыления сульфида цинка показал разложение исходного порошка стехиометрического состава при температуре 1873 К на составляющие (S и Zn) и отсутствие соединения ZnS (97 атомная масса).

Приводится описание используемых в работе методик исследования: рентгеновской дифрактометрии, рентгеноэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), вторично-ионной масс-спектроскопии (ВИМС), электронной микроскопии, методики определения скорости роста пленок и оптических параметров.

Представлены режимы получения нанокристаллических пленок сульфида и селенида цинка на созданной установке.

Третья глава посвящена исследованию влияния температуры конденсации на структуру и свойства нанокристаллических пленок сульфида и селенида цинка.

Согласно рентгеноэлектронной спектроскопии (спектрометр ЭС-2401) чужеродных примесей в пленках нет, пленки являются чистыми по углероду, не окисленными. Обнаружено влияние температуры конденсации на скорость роста пленок (рис. 3).

Рентгенографические исследования, проведенные на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматическом излучении Fe-K α , показали, что исследуемые плёнки являются нанокристаллическими, текстурированными. Текстура роста наблюдается и на пленках, осаждаемых на аморфные подложки (кварцевое стекло). Области когерентного рассеивания (ОКР) уменьшаются с понижением температуры конденсации (рис. 4).

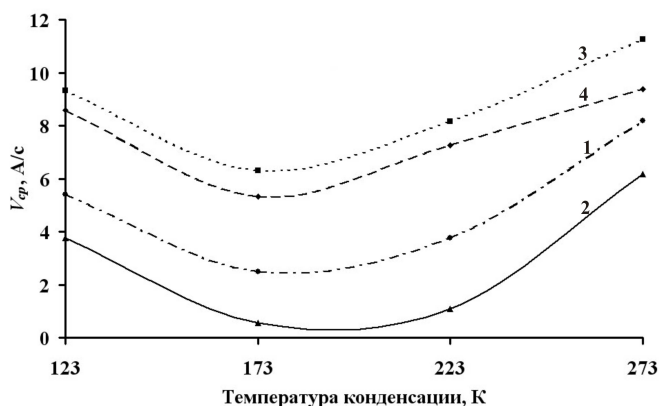


Рис. 3. Изменение средней скорости роста пленок от T_k ZnS и ZnSe: 1 – ZnS на Si, 2 – ZnS на SiO₂, 3- ZnSe на Si, 4- ZnS на SiO₂

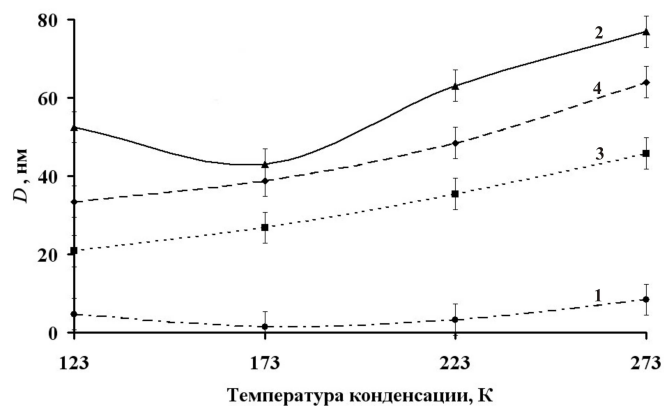
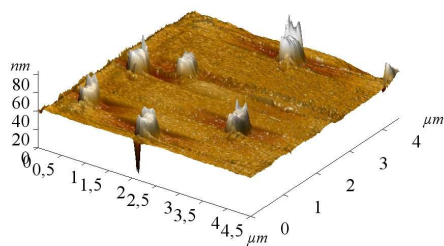


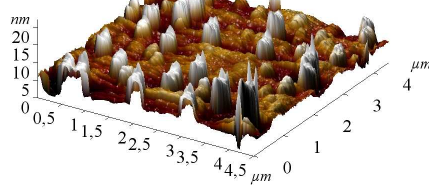
Рис. 4. Изменение ОКР от T_k ZnS и ZnSe: 1 – ZnS на Si, 2 - ZnS на SiO₂, 3- ZnSe на Si, 4- ZnS на SiO₂

Электронно-микроскопические исследования пленок ZnS, осажденных на свежий скол NaCl, выявили наличие включений, размер которых зависит от температуры конденсации.

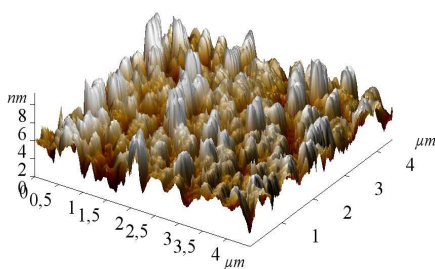
На поверхности пленок сульфида цинка (рис. 5) и селенида цинка (рис. 6) наблюдаются пирамидальные островки нанометровой высоты, обнаруженные с помощью атомно-силовой микроскопии в контактном режиме. Изменение температуры конденсации не приводит к существенному изменению формы и среднего диаметра (0,33 нм) нанобразований, но распределение образований по высотам является функцией температуры с максимумом при температуре конденсации 223 К.



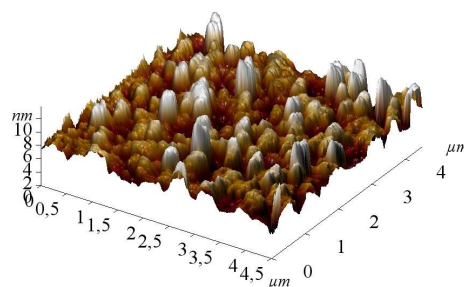
1. а)



1. б)

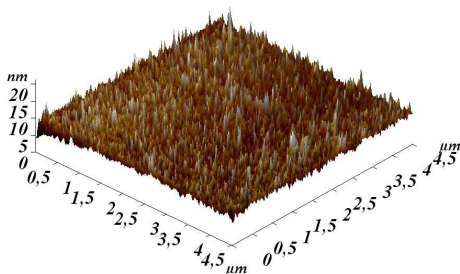


2. а)

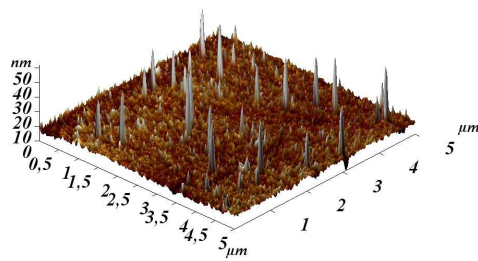


2. б)

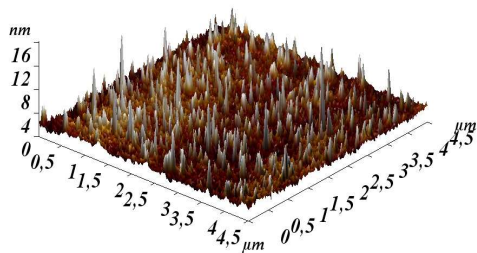
Рис. 5. Топография поверхностей пленок ZnS на различных типах подложках: 1) SiO₂, 2) Si, осажденных при температурах: а) 123 К, б) 173 К



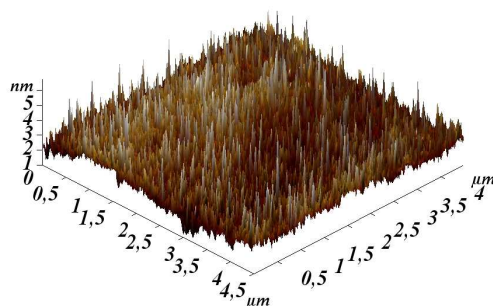
1. а)



1. б)



2. а)



2. б)

Рис. 6. Топография поверхностей пленок ZnSe на различных типах подложках: 1) SiO₂, 2) Si, осажденных при температурах: а) 123 К, б) 173 К

В четвертой главе выявляются причины появления высокотемпературной фазы вюрцита в матрице сфалерита. Определяется механизм роста, и объясняются зависимости свойств пленок от температуры конденсации. С этой целью исследованы фазовые превращения при отжиге пленок сульфида цинка, осажденных при температуре конденсации 123 К.

Отжиг пленок ZnS приводит к изменению процентного содержания цинка и серы по толщине пленок. До отжига на границе пленка-подложка и на поверхности пленки наблюдается избыток цинка, а в середине пленки – избыток серы (рис. 7). Нагрев до 373 К приводит к появлению в средней части пленок однородного слоя, отличающегося от стехиометрического состава. Нагрев до 423 К выравнивает концентрацию элементов: пленки сульфида цинка становятся однородными по толщине, состав приближается к стехиометрическому (избыток цинка составляет не более 1,8 ат.%). Увеличение температуры до 473 К приводит к постоянному отношению концентраций цинка и серы по толщине и к обогащению пленок серой.

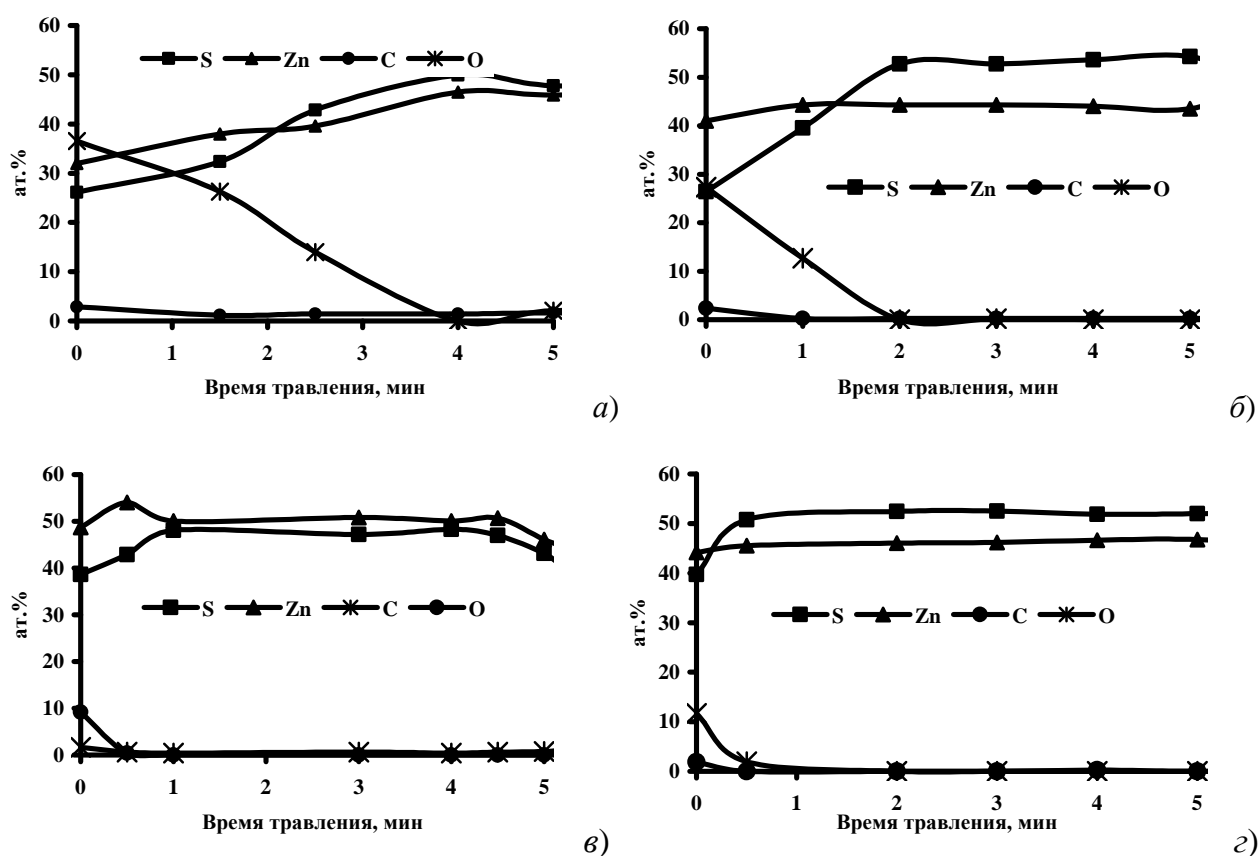


Рис. 7. Зависимость процентного содержания компонент пленок сульфида цинка по толщине (исходная толщина пленок 0,1 мкм) от температуры отжига: а) без отжига, б) 373 К, в) 423 К, з) 473 К

Микродифракционная картина от исходного образца, полученного осаждением на подложку NaCl, содержит сплошное узкое кольцо (рис. 8а) с межплоскостным расстоянием 2,19 Å, соответствующим плоскостям (102) гексагональной фазы. Нагрев пленок ZnS до 373 К приводит к исчезновению гексагональной фазы. На электронограммах (рис. 8б) пленок, синтезированных на SiO₂, гексагональной фазы не выявлено.

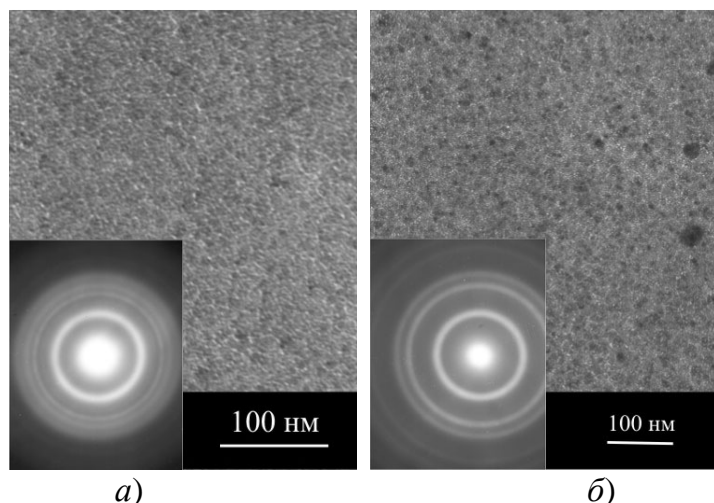


Рис. 8. Электронограммы и микроструктура пленок ZnS, осажденных при температуре конденсации 123 К без отжига на различные типы подложек: а) NaCl, б) SiO₂

АСМ-изображения поверхности пленок ZnS, осажденных на кварцевую подложку, представлены на рис. 9. На поверхности исходных образцов

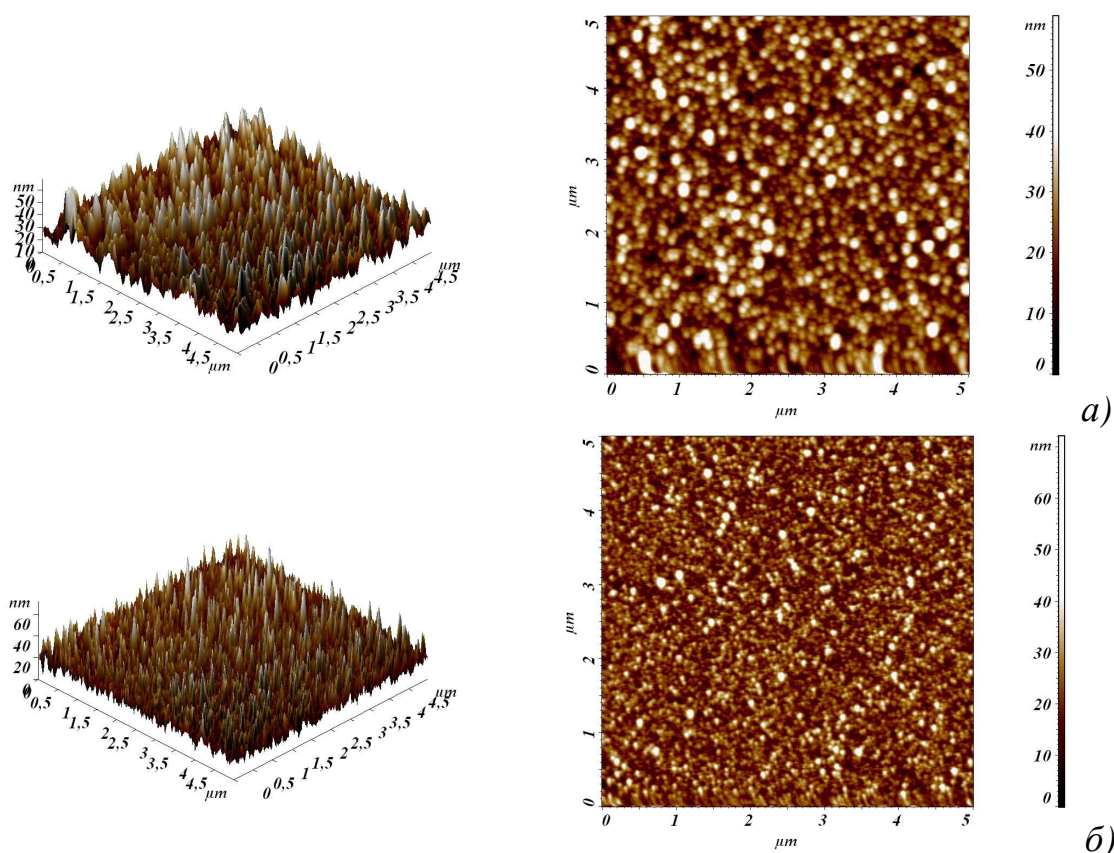


Рис. 9. Топография поверхности пленок сульфида цинка (осажденного на кварцевую подложку при температуре конденсации 123 К), подвергнутых температурному отжигу без разгерметизации вакуумной камеры: а) 423 К, б) 473 К

наблюдаются крупные образования, состоящие из сросшихся мелких нанообразований. При нагреве до 373 К происходит уменьшение концентрации крупных образований. При увеличении температуры до 423 К сросшихся структур из нанообразований не наблюдается, топография поверхности более однородна по высоте и диаметру нанообразований. Нагрев до 473 К приводит к уменьшению диаметра и средних высот нанообразований.

В случае получения пленок при низких температурах атомы или молекулы адсорбируются на поверхности подложки по законам физической адсорбции, которая уменьшается с повышением температуры. При определенной температуре начинает протекать химическая адсорбция, которая с дальнейшим повышением температуры конденсации начинает перекрывать падение физической адсорбции [3], поэтому температурная зависимость скорости роста пленки от температуры конденсации имеет выраженный минимум для пленок сульфида и селенида цинка (рис. 3).

Появление гексагональной фазы и укрупнение кристаллитов данной фазы с понижением температуры конденсации в пленках сульфида и селенида цинка на сколах поваренной соли можно объяснить влиянием механических напряжений в системе пленка-подложка. Механические напряжения вызываются разностью коэффициентов термического расширения и рассогласованием параметров решетки различных материалов. Для выявления влияния механических напряжений проведен их расчет в приближении двухслойной структуры по формуле [4] рис. 10.

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6E_2(\alpha_1 - \alpha_2)h_2\Delta T}{(1-\nu_2)(3h_1 - 4h_2)},$$

где E_2 – модуль Юнга для пленки, α_1 , α_2 – температурные коэффициенты расширения подложки и пленки, ΔT – разность температур, ν_2 – коэффициент Пуассона пленки, h_1 , h_2 – толщины подложки и пленки при условии $h_1 \gg h_2$. При расчетах учитывалось, что от температуры конденсации зависит скорость роста (т.е. толщина пленки).

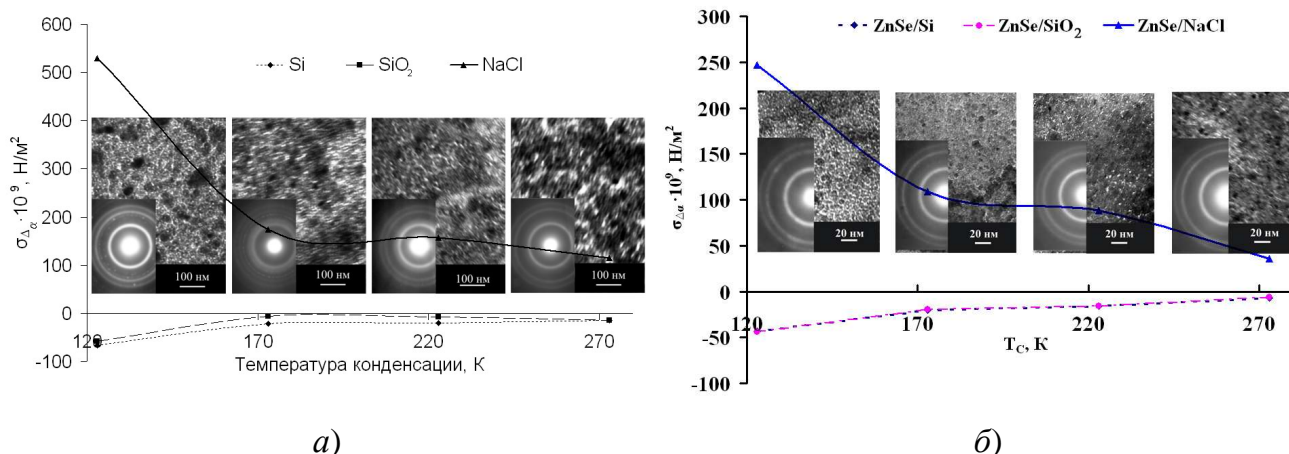


Рис. 10. Механические напряжения, вызванные различием коэффициента термического расширения: а) ZnS/подложка, б) ZnSe/подложка

Согласно проведенным расчетам, механические напряжения в пленках на кремнии и кварце значительно меньше механических напряжений в пленках на сколах поваренной соли. Кроме того, механические напряжения в пленках на сколах поваренной соли отличаются и по знаку от механических напряжений в пленках на кварце и кремнии. Отжиг пленок в вакууме частично снимает поля упругих напряжений в системе пленка-подложка. Охлаждение приводит к появлению механических напряжений с противоположным знаком по сравнению с механическими напряжениями, появляющимися при нагреве (рис. 11).

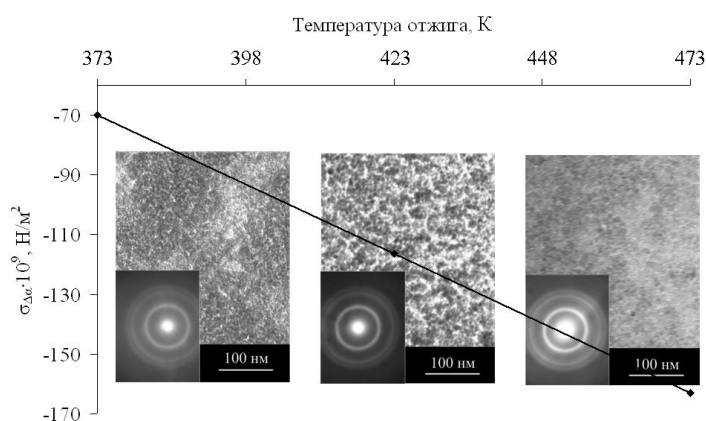


Рис. 11. Механические напряжения, вызванные различием коэффициента термического расширения ZnS/NaCl в результате отжига

Вероятно, этим можно объяснить отсутствие высокотемпературной фазы вюрцита в матрице сфалерита пленок ZnS и ZnSe на кремниевых и кварцевых подложках и наличие данных фаз в пленках ZnS и ZnSe на подложках поваренной соли. Данные результаты относятся к исследованиям относительно тонких пленок

(толщиной менее 0,15 мкм). Анализ интенсивностей рентгеновских отражений пленок сульфида ZnS толщинами порядка 0,5-0,53 мкм показал, что пленки сульфида цинка состоят из двух фаз – гексагональной и кубической. Отжиг пленок в вакууме приводит к уширению линии и к уменьшению интенсивности отражения от плоскости (111), в то время как интенсивности линий, относящихся к плоскостям отражения (202) и (113), увеличиваются. Данная закономерность может свидетельствовать о переориентации кристаллов с преимущественной плоскости (111) в плоскости (202) и (113). С увеличением температуры отжига ОКР кубической фазы уменьшается от 30 нм до 5 нм, в то время как ОКР гексагональной фазы вначале растет от 8 нм до 16 нм, а затем вновь уменьшается (рис. 12).

Для оценки изменения отношения концентраций кубической и гексагональной фазе от температуры отжига проводился качественный фазовый анализ, выбирались самые сильные линии каждой фазы. Отношение максимальной интенсивности гексагональной к кубической фазе увеличивается от 0,07 до 0,21 с повышением температуры отжига, что может свидетельствовать об увеличении гексагональной фазы.

В кубических кристаллах ZnS наблюдается тенденция к возникновению гексагональной фазы в процессе выращивания при температурах значительно ниже температуры фазового перехода сфалерит-вюрцит в связи с наличием дефектов упаковки, которые приводят к появлению двойников. Данные гексагональные прослойки, возникающие в результате ошибок упаковки, увеличиваются с ростом толщины пленки [5]. Поэтому в тонких пленках появление гексагональной фазы вероятно обусловлено механическими напряжениями, возникающими в системе пленка-подложка, а в более толстых пленках – наличием дефектов упаковки.

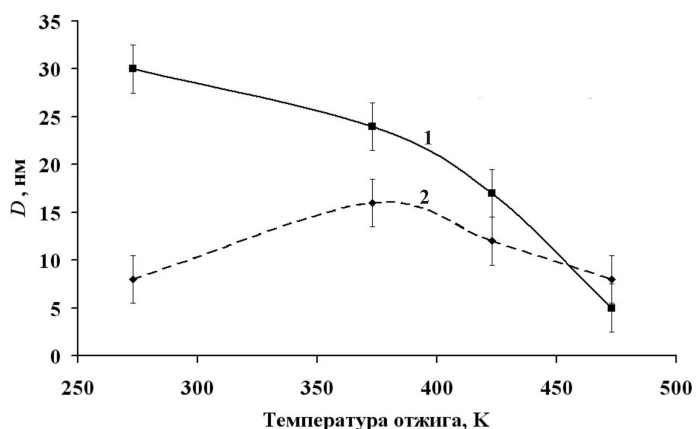


Рис. 12. Зависимость ОКР от температуры отжига
1 - кубическая, 2 - гексагональная

Изучены оптические свойства пленок сульфида цинка толщиной 0,53 мкм в зависимости от температуры отжига. Спектры пропускания (рис. 13) обладают высокой величиной пропускания в видимой области спектра и носят осциллирующий характер, связанный с интерференцией, проявляющейся при толщине пленки, сопоставимой с длиной волны. С увеличением температуры отжига до 423 К в спектрах наблюдается сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область спектра, а также уменьшается угол наклона краевого участка кривой пропускания. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 473 К приводит к смещению края собственного поглощения в длинноволновую область спектра и увеличению угла наклона.

Значение энергии запрещенной зоны исследуемых пленок сульфида цинка изменяется от 3 эВ до 3,26 эВ с увеличением температуры отжига до 423 К, а при температуре отжига до 473 К энергия запрещенной зоны уменьшается до 3,07 эВ. Спектры фотолюминесценции исследуемых пленок состоят из одной широкой полосы (рис. 14) от 515 нм до 615 нм. С увеличением температуры отжига до 423 К

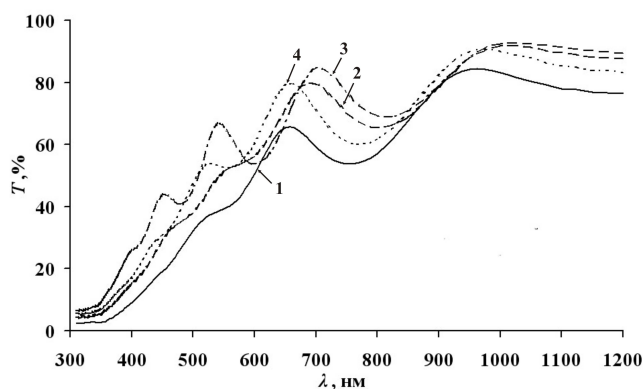


Рис. 13. Спектры пропускания пленок ZnS отожженных при температуре:
1 – исходный, 2 – 373 К, 3 – 423 К, 4 – 473 К

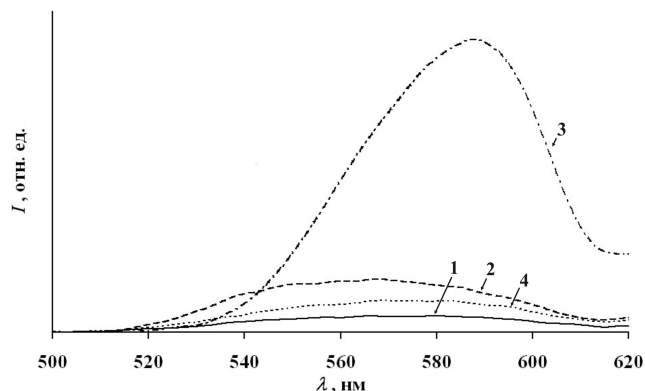


Рис. 14. Спектры фотолюминесценции пленок ZnS отожженных при температуре:
1 – исходный, 2 – 373 К, 3 – 423 К, 4 – 473 К

интенсивность фотолюминесценции увеличивается, спектральный максимум смещается в длинноволновую область спектра. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции.

Зависимость амплитуды пика электролюминесценции (рис. 15) от температуры отжига коррелирует с аналогичной зависимостью фотолюминесценции: амплитуда интенсивности электролюминесценции увеличивается в 2-2,2 раза при увеличении

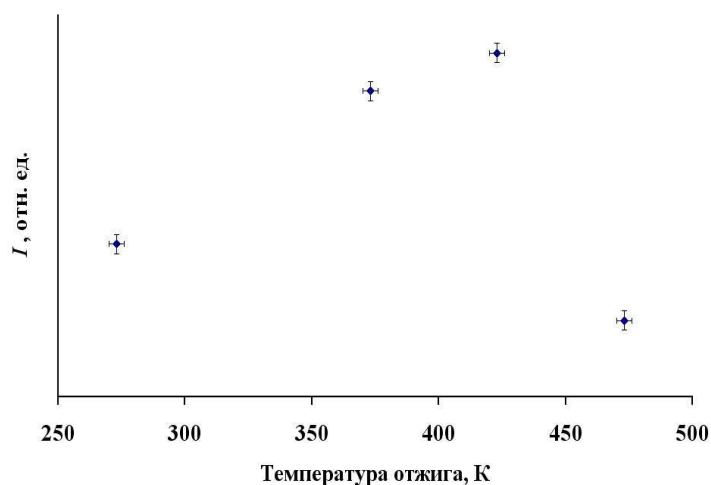


Рис. 15. Зависимость амплитуды пика электролюминесценции от температуры отжига

температуры отжига до 423 К, а при большей температуре отжига уменьшается в 2 раза. Исследованы структуры типа МДЛДМ (прозрачнопроводящий электрод ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$)-диэлектрик (SiO_2)-люминофор (ZnS)-диэлектрик (SiO_2)-метал (Al), нанесенные на кварцевую подложку. На образцы подавалось переменное прямоугольное напряжение с амплитудой 60 В и частотой 50 Гц.

Изменения спектра люминесценции, связаны с изменением структуры пленок и стехиометрии образцов: увеличение электролюминесценции наблюдается в стехиометрических образцах, обладающих максимальным коэффициентом пропускания.

Основные выводы диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Изготовленная сверхвысоковакуумная установка позволяет получать методом термического напыления («вспышки») близкие к стехиометрическому составу и чистыми от инородных примесей бинарные полупроводниковые пленки при рабочем давлении 10^{-6} Па в диапазоне температур конденсации от 123 К до 873 К и контролем *in situ* остаточной атмосферы.
2. Понижение температуры конденсации от 273 К до 123 К приводит к изменению структуры нанокристаллических пленок сульфида и селенида цинка; увеличивается размер включений гексагональной фазы в кубической матрице; изменяется соотношение концентраций элементов пленок ZnSe и ZnS $\text{Se:Zn} = 49,54:50,46 \div 50,83:49,17$ и $\text{S:Zn} = 56,2:40,1 \div 48,3:44,9$ соответственно.

3. Конкуренция между физической и химической адсорбцией при низких температурах конденсации ZnS и ZnSe приводит к нелинейной зависимости скорости роста плёнок от температуры конденсации.
4. Появление гексагональной фазы в тонких пленках ZnS (толщиной до 0,15 мкм) обусловлено в основном механическими напряжениями в системе пленка-подложка, данная фаза является неустойчивой и исчезает при отжиге. В толстых пленках (свыше 0,15 мкм) наряду с механическими напряжениями за появление гексагональной фазы ответственны дефекты упаковки, отжиг не приводит к ее исчезновению.
5. Отжиг плёнок сульфида цинка при температуре 423 К приводит к:
 - улучшению однородности элементного состава по толщине пленок,
 - уменьшению концентрации абсорбционного кислорода в приповерхностном слое от 37 ат.% до 9 ат.%.
 - выравниванию по высоте и диаметру нанообразований.
 - увеличению интенсивности фото- и электролюминесценции.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Крылов П.Н., **Романов Э.А.**, Ветошкин В.М. Сверхвысоковакуумная установка для напыления нанокристаллических полупроводниковых соединений. //Вакуумная техника и технология, 2008, Т. 18, №2, С. 75-80.
2. Крылов П.Н., Валеев Р.Г., **Романов Э.А.**, Структура и свойства тонких нанокompозитных пленок ZnSe. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, №1, С. 41-45.
3. Крылов П.Н., **Романов Э.А.** АСМ – исследования нанокристаллических пленок ZnS. //Химическая физика и мезоскопия, 2009, Т.11, №2, С. 235-243.
4. Крылов П.Н., Ветошкин В.М., **Романов Э.А.** Исследование влияния режимов ионно-плазменной обработки на шероховатость подложек из кварца, поликора и ситалла. //Вакуумная техника и технология, 2008, Т 18, №2, С. 81-85.
5. Крылов П.Н., **Романов Э.А.**, Федотова И.В. Исследования полиморфных превращений в нанокристаллических пленках сульфида цинка // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т.12, №3. С.368-371.

6. R. Valeev, **E. Romanov**, A. Deev, A. Beltukov, K. Eliseev, P. Krylov, N. Mezentsev, V. Kriventsov Synthesis of ZnSe semiconductor nanodots arrays by templated PVD // Physica Status Solidic 2010, V.7, №6, P.1539-1541.
7. Валеев Р.Г., Деев А.Н., **Романов Э.А.**, Кривенцов В.В., Бельтюков А.Н., Елисеев А.А., Напольский К.С., Мезенцев Н.А. Синтез и исследование структуры упорядоченных массивов наноточек ZnSe // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2010, №8, С. 31-34.
8. Крылов П.Н., **Романов Э.А.**, Федотова И.В. Влияние термоотжига на структуру нанокристаллических пленок сульфида цинка // Физика и техника полупроводников, 2011, Т.45, Вып.1, С.127-131.
9. Валеев Р.Г., Деев А.Н., **Романов Э.А.**, Кривенцов В.В., Бельтюков А.Н., Мезенцев Н.А., Елисеев А.А., Напольский К.С. Синтез и исследование структуры упорядоченных массивов наноточек ZnSe // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2010, №8. С.31-34
10. Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Ветошкин В.М., **Романов Э.А.**, Елисеев А.А. Характеристики излучения тонкопленочных электролюминесцентных источников на базе нанокompозитных пленок ZnSe // Журнал технической физики, 2011, Т. 81, Вып. 6, С. 153-155.
11. Валеев Р.Г., Крылов П.Н. Кобзиев В.Ф., **Романов Э.А.** Электрофизические и оптические свойства тонких пленок ZnSe в различных структурных состояниях. Вестник удмуртского университета. Физика. Ижевск, 2005, № 4, С. 165-170
12. Закирова Р.М., Крылов П.Н., **Романов Э.А.** Влияние температуры синтеза на структуру пленок селенида цинка. Сборник материалов и программа Четвёртого международного научного семинара «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)», Великий Новгород, 2008 г., С. 96.
13. Закирова Р.М., **Романов Э.А.**, Крылов П.Н. Зависимость структуры пленок селенида цинка от температуры их синтеза. Материалы девятой российской университетско-академической научно-практической конференции, Ижевск, 2008, С. 96.

14. Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., **Романов Э.А.**, Ветошкин В.М., Елисеев А.А. Характеристики излучения тонкопленочных электролюминесцентных источников на базе нанокompозитных пленок ZnSe. Труды 2-й Всероссийской конференции с международным Интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии», Ижевск, 7-10 апреля 2009 г., С.23.
15. Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Кобзиев В.Ф., **Романов Э.А.** Получение, электрофизические и оптические свойства тонких нанокompозитных пленок ZnSe. Тезисы докладов IV Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», г. Санкт-Петербург, 3-5 июля 2004 г., С. 385-386.
16. Валеев Р.Г., Деев А.Н., Крылов П.Н., Кобзиев В.Ф., **Романов Э.А.**, Пивоварова О.И. Структура и свойства тонких нанокompозитных пленок ZnSe. Тезисы докладов V Национальной конференции РСНЭ НАНО – 2005, Москва, 14 – 19 ноября 2005 г., С. 192.
17. Валеев Р.Г., Пивоварова О.И., Деев А.Н., Крылов П.Н., **Романов Э.А.**, Елисеев А.А. Локальная атомная структура и электрофизические свойства тонких пленок ZnSe аморфно-нанокристаллического состава. Тезисы докладов VI Национальной конференции РСНЭ – 2007, Москва, 12 – 17 ноября 2007 г., С. 324.
18. Крылов П.Н., **Романов Э.А.**, Федотова И.В. Механические напряжения, влияющие на структуру нанокристаллических пленок сульфида цинка. Тезисы докладов Международной конференции «Современные проблемы физики поверхностей и наноструктур», Ярославль, 7-11 июня 2010 г., С. ОЗ-10.
19. Крылов П.Н., **Романов Э.А.**, Федотова И.В. Нанокристаллические плёнки ZnS и ZnSe: синтез, структура. Сборник трудов IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Ижевск, 22-26 ноября 2010 г. С. 173-175.
20. Крылов П.Н., **Романов Э.А.**, Федотова И.В. Структура и свойства нанокристаллических плёнок сульфида и селенида цинка. Тезисы докладов XIV

Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 6-10 декабря 2010 г. Т. 2, С.192.

Список цитируемой литературы

1. Zhu Y.C., Bando Y. Preparation and photoluminescence of single-crystal zinc selenide nanowires // Chem. Phys. Lett. - 2003. - Vol. 377. - P. 367-370.
2. Bacaksiz E., Aksu S., Polat I., Yılmaz S. and Altunbaş M. The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal-evaporated ZnSe thin films // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 487. - P. 280-285.
3. Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. // М.: Мир, 1984. -520 с.
4. Касимов Ф.Д., Лютфалибекова А.Э. Расчет упругих механических напряжений в неоднородных в полупроводниковых структурах // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - 2002. - № 2. - С. 13-14.
5. Милославский В.К., Набойкина Е.Н., Лебедев В.П., Храмцова В.И. Оптические и структурные свойства эпитаксиальных слоев сульфида и селенида цинка // Украинский физический журнал, -1969. - Т.14. - №5. – С. 818-825.